

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 18/20 | | A2 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22639 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00185 | | (81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 1995 (15.02.95) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: P 44 05 156.5 18. Februar 1994 (18.02.94) DE | | Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNIVERSITÄT KARLSRUHE TH [DE/DE]; Kaiserstrasse 12, D-76128 Karlsruhe (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): YOUNG-SAM, Kim [KR/DE]; Hauptstrasse 98, D-77833 Ottersweiher (DE). | | | |

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING COATED POLYMER MICROPARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG BESCHICHTETER POLYMERER MIKROPARTIKEL

(57) Abstract

The invention relates to a process for producing coated, especially metal-coated, polymer microparticles, in which polymer microparticles with an electrically and preferably positively charged surface are synthesized and are then caused to react with oppositely charged, preferably metal-sol particles.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beschichteter polymerer Mikropartikel, insbesondere metallbeschichteter polymerer Mikropartikel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zuerst polymere Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche, bevorzugt mit positiv geladener Oberfläche, synthetisiert werden und diese polymeren Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche anschließend mit gegensinnig geladenen Partikeln, bevorzugt mit negativ geladenen Metall-Sol-Partikeln, zur Reaktion gebracht werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Verfahren zur Herstellung beschichteter polymerer Mikropartikel

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beschichteter polymerer
5 Mikropartikel, insbesondere metallbeschichteter polymerer Mikropartikel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zuerst polymere Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche, bevorzugt mit positiv geladener Oberfläche, synthetisiert werden und diese polymeren Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche anschließend mit
10 gegenseitig geladenen Partikeln, bevorzugt mit negativ geladenen Metall-Sol-Partikeln, zur Reaktion gebracht werden.

Die Herstellung beschichteter polymerer Mikropartikel mit Durchmessern zwischen $1\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$ stellt aufgrund der technisch vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten solcher
15 beschichteten polymeren Mikropartikel in definierten Partikelgrößen mittels einer möglichst einfachen Methode ohne großen Aufwand gezielt hergestellt werden können.

Für die Herstellung von metallbeschichteten Mikropartikeln existiert eine Vielzahl von Verfahren. Hier sind zunächst allgemein übliche Metallbeschichtungsverfahren wie
20 Bedampfungs- und Sputterungs-Techniken zu nennen, die aber zum einen mit hohem Aufwand bzw. Energiekosten verbunden und zum anderen nicht auf die speziellen Verhältnisse bei polymeren Mikropartikeln angepaßt und damit in der Praxis unakzeptabel sind.

25 Die bisher bekannten Verfahren zur Beschichtung von Mikropartikeln beziehen sich alle auf die Beschichtung mit Metallen und arbeiten meist nach dem Prinzip der Reduktion von Metallionen aus einer entsprechenden Metallsalzlösung. Hierzu werden polymere Mikropartikel zunächst konditioniert, d.h. die Partikeloberfläche wird für die Beschichtung vorbereitet, indem sie mittels chemischer Methoden entfettet, geätzt und/
30 oder aufgeraut wird. Nach einem Reinigungsschritt erfolgt eine Aktivierung der Partikeloberfläche, üblicherweise durch Einbringung von Palladium, das als Katalysator für die Abscheidung des als Beschichtungsmaterial gewünschten Metalls fungiert. Für diesen Zweck werden meist PdCl_2 -Lösungen mit oder ohne Reduktionsmittel verwendet. Die eigentliche Metallbeschichtung der polymeren Mikropartikel erfolgt nach diesen
35 vielfältigen Arbeitsschritten durch direkte Reduktion eines Metalles oder durch die sogenannte "elektroless plating" Methode unter Verwendung von entsprechender Salzlösung.

In der Patentschrift EP 0 242 025 B1 ist ein solches Verfahren beschrieben. Polymere Mikropartikel werden hier zunächst in dem organischen Lösungsmittel Methanol vorbehandelt, um die Oberflächen der Partikel zu entfetten und zu verrauen. Nach dem Waschen und der Filtration der Partikel werden diese durch die Behandlung mit Circuit Prep 3316 (Handelsname der Katalysatorlösung von $\text{PdCl}_2/\text{HCl}/\text{SnCl}_2$ der Firma Japan Electroplating Engineers Co. Ltd.) aktiviert und die Partikel anschließend filtriert. Danach werden die Mikropartikel in einem "elektroless nickel plating" Bad entsprechender Metallsalzlösungen beschichtet. Nach dem Auswaschen und der Filtration wird dann auf diese nickelbeschichtete Mikropartikeloberfläche eine Goldschicht in einem entsprechenden "electroless gold plating" Bad aufgebracht, um leitfähige polymere Mikropartikel mit dünner Goldmetalloberflächenschicht, beispielsweise der Schichtdicke von $0,1 \mu\text{m}$ zu erzeugen. Danach werden die Partikel wieder ausgewaschen und filtriert. Diese Vielzahl von Arbeitsstufen verursacht einen hohen Zeit- bzw. Energieaufwand und es entstehen dabei größere Mengen an Abwasser.

In der japanischen Patentschrift JP 55075426 wird ein ähnliches Verfahren der Metallbeschichtung an polymeren Latexteilchen beschrieben. Bei diesem Verfahren werden die Latexteilchen zunächst mit PdCl_2 -Lösung zusammengemischt und dann in einem Bad entsprechender Metallsalzlösung durch direkte Reduktion des Metallions, welche z. B. durch Einwirkung von Formalin bewirkt wird, beschichtet. Diese Methode weist die gleichen Nachteile, die im Zusammenhang mit der Patentschrift EP 0 242 025 B1 beschrieben wurden, auf.

Beiden Patentschriften gemeinsam ist der weitere Nachteil, daß es in der Regel fast unmöglich ist, eine homogene und gut definierte Katalysatorschicht auf der zu beschichtenden Partikeloberfläche mittels solcher einfacher Zusammenmischung der Partikel mit der Katalysator-Lösung, z. B. PdCl_2 -Lösung, zu erzeugen. Dadurch wird auch die gewünschte Metallschicht inhomogen und schlecht definierbar.

In der japanischen Offenlegungsschrift JP 04228503 A2 wird beschrieben, daß die Sensitivität der Mikropartikeloberflächen bei der Metallbeschichtung mittels der "elektroless plating" Methode durch Adsorption von feinen anorganischen Partikeln, z. B. Aluminiumoxid- oder Siliziumoxid-Partikeln auf die Partikeloberfläche erhöht werden kann. Nach diesem Verfahren werden die Mikropartikel zunächst mit diesen anorganischen Partikeln bedeckt. Diese mit anorganischen Partikeln bedeckten polymeren Mikropartikel werden dann mit PdCl_2 -Lösung behandelt und anschließend in einem "elektroless plating" Bad beschichtet. Bei diesem Verfahren mag zwar die

gleichmäßigere Beschichtung der polymeren Mikropartikel mit dem gewünschten Metall durch die erhöhte Sensitivierung der Partikeloberfläche erreicht werden, jedoch bleiben die für die Sensitivierung adsorbierten anorganischen Partikel auf der Oberfläche der Mikropartikel zurück, was für weitere Anwendungen nachteilig ist. Darüberhinaus
5 erhöhen die anorganischen Bestandteile beträchtlich das spezifische Gewicht der beschichteten polymeren Mikropartikel.

In der japanischen Offenlegungsschrift JP 63318004 A2 wird ein Verfahren zur Metallbeschichtung von polymeren Partikeln beschrieben, das ohne das Prinzip der
10 chemischen Reduktion arbeitet. Bei diesem Verfahren werden relativ große Polymerpartikel (im Millimeterbereich) zunächst bei relativ hoher Temperatur (100 - 150 °C) unter Schutzgas - z. B. Stickstoffgas N₂ - in einem Drehteller erweicht. Danach wird feines Metallpulver in den sich drehenden Drehteller zugegeben, wobei eine Adsorption des Metalles an die Polymerpartikel erfolgt. Um die Adsorption der Metallpulver zu
15 erhöhen, wird bei diesem Verfahren ein gewisser Anteil von Lösungsmittel oder Klebstoff beigemischt. Abgesehen von der aufwendigen Apparatur ist dieses Verfahren für die Beschichtung polymerer Mikropartikel, die kleiner als etwa 100 µm sind, völlig ungeeignet. Außerdem ist die Verwendung von Lösungsmittel und Klebstoff nachteilig, da hierdurch keine reinen polymeren Mikropartikel erzielbar sind. Bei Polymeren mit
20 hoher Glastemperatur ist dieses Verfahren ungeeignet.

Polymere Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche sind bekannt aus DE 34 38 291 A1 und aus US 49 48 739. In beiden Dokumenten werden allerdings
gänzlich andere Ziele verfolgt als in der vorliegenden Anmeldung. So werden in der DE
25 34 38 291 A1 polymere Mikropartikel im Größenbereich zwischen 20 µm und 200µm verwendet, um dünne, wasserlösliche Überzüge über Arzneimittel herzustellen. In der US 4948 739 sind Mikropartikel aus einer Polymer/Metallmischung beschrieben, wobei allerdings das Metall keine Oberflächenschicht auf den Partikeln bildet, sondern
gleichmäßig in diesen verteilt ist. Je nach Art des Polymers können diese Partikel
30 Oberflächenladungen tragen, wenn sie in einem geeigneten Dispersionsmedium dispergiert sind. Allerdings ist auch in diesem Dokument die Ladung völlig nebensächlich.

35 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung beschichteter polymerer Mikropartikel, insbesondere metallbeschichteter polymerer Mikropartikel, zur Verfügung zu stellen, das mit wenigen Arbeitsschritten auskommt und dadurch einfach und preiswert ist, das weniger Abwasser als konventionelle

Verfahren erzeugt und das zu einer definierten, gleichmäßigen und stabilen Beschichtung führt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung beschichteter polymerer Mikropartikel, insbesondere metallbeschichteter polymerer Mikropartikel, zur Verfügung gestellt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zuerst polymere Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche, bevorzugt mit positiv geladener Oberfläche, in einem Lösungsmittel synthetisiert werden und diese polymeren Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche anschließend mit gegensinnig geladenen Partikeln, bevorzugt mit negativ geladenen Metall-Sol-Partikeln, zur Reaktion gebracht werden (Anspruch 1).

Kern der Erfindung ist die Idee, die für verschiedene technische Anwendungen sehr interessanten polymeren Mikropartikel mit Durchmessern zwischen $1\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$ schon bei deren Synthese mit einer elektrisch geladenen, bevorzugt positiv geladenen, Oberfläche zu versehen und sie anschließend mit gegensinnig geladenen Partikeln zusammenzubringen, wodurch sich diese Partikel in einer gleichmäßigen Schicht auf der Oberfläche der polymeren Mikropartikel ablagern.

Zur Metallbeschichtung polymerer Mikropartikel werden elektrisch geladene, bevorzugt negativ geladene, Metall-Sol-Partikel eingesetzt, die auf der positiv geladenen Oberfläche der polymeren Mikropartikel adsorbieren und eine gleichmäßige Schicht bilden. Diese auf der Oberfläche der polymeren Mikropartikel adsorbierte Metall-Sol-Partikelschicht hat eine Dicke, die dem Durchmesser eines oder einiger weniger Metall-Sol-Partikeln entspricht. Da dieser nur einige Nanometer beträgt, ist die Metall-Sol-Partikelschicht relativ dünn, was in den meisten Fällen auch erwünscht ist.

Werden für bestimmte Zwecke dickere Metallbeschichtungen gewünscht, werden die erfindungsgemäß hergestellten metallbeschichteten Mikropartikel einem oder mehreren weiteren Beschichtungsschritten unterzogen. Dieser Beschichtungsschritt arbeitet nach dem Prinzip der Metallabscheidung eines Metallions aus einer entsprechenden Metallsalzlösung, wobei die bereits vorhandene Metall-Sol-Partikelschicht als Metallsubstrat und Katalysator für die Beschichtung durch Reduktion des gewünschten Metallions dient.

Die Synthese von polymeren Mikropartikeln erfolgt durch ein Polymerisationsverfahren. Hierbei ist von Bedeutung, daß die polymeren Mikropartikel in dispergiertem Zustand stabil und daß sie monodispers sind. Außerdem muß das Verfahren dazu geeignet sein,

gezielt derartige Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und 100 µm herzustellen.

Mit dem Ziel, diese Probleme zu lösen, wurden in den letzten Jahren unter Anwendung der Emulsionspolymerisation verschiedene Methoden ausgearbeitet. Beispielsweise

- 5 wurden monodisperse Polystyrol (PS) - Mikropartikel verschiedener Durchmesser zwischen 1 und 30 µm in der Schwerelosigkeit, z. B. im Space-Shuttle im Weltall mittels Saat-Emulsionspolymerisationstechnik hergestellt. Derartige Versuche sind aber mit sehr hohem Aufwand und Kosten verbunden, so daß sie kaum eine praktische Bedeutung besitzen.

10

In der Patentschrift EP 0091453 B1 wird eine Methode, die sog. "Two-Step Swelling Method" vorgeschlagen, um monodisperse Mikropartikel mit Durchmessern bis 50 µm herzustellen. Bei dieser Methode wird die extrem lange Polymerisationszeit, die im Falle der Saat-Emulsionspolymerisation nötig ist, mit einer einfachen Quellungsmethode

15

umgangen. Jedoch ist diese Methode in der Praxis sehr mühsam und schwierig durchführbar. Bei Anwendung dieser Methode für die Herstellung von Mikropartikeln sind die Notwendigkeit der Zugabe von niedermolekularen Verbindungen und das Vorhandensein der Oligomeren-Verbindungen in den als Saat vorgelegten Partikeln nachteilig, da diese anschließend durch zusätzliche aufwendige Reinigungsschritte

20

entfernt werden müssen.

Um polymere Mikropartikel mit guter Monodispersität in den gewünschten Partikelgrößen zwischen etwa 1 und 100 µm, insbesondere zwischen 2 und 30 µm herzustellen, wurden daher in der vorliegenden Erfindung bevorzugt die

25

Dispersionspolymerisation (Anspruch 2) des Monomers, insbesondere des Styrols (Anspruch 5), in einem organischen Lösungsmittel wie Ethanol, Ethanol/Ether-Ethanol-Mischung oder Isopropanol (Anspruch 4) oder deren homogenen Mischung oder mit Wasser als Dispersionsmedium durchgeführt. Prinzipiell sind für das Verfahren alle polymerisationsfähigen Vinylmonomere geeignet, beispielsweise α-Methylstyrol,

30

Fluorostyrol, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon, Acrylnitril, Methacrylnitril, Butylacrylat, 2-Ethylhexylethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylethylmethacrylat, Methylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylamide, Methacrylamide, Isopropylamide, Vinylacetat, Vinylalkohol,

35

Butadien, Isopren sowie auch Mischungen der genannten Monomeren.

Prinzipiell sind für das Verfahren neben den genannten Lösungsmitteln verschiedene andere organische Lösungsmittel geeignet, wie beispielsweise Methanol, Butanol,

- Verfahren alle polymerisationsfähigen Vinylmonomere geeignet, beispielsweise α -Methylstyrol, Fluorostyrol, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon, Acrylnitril, Methacrylnitril, Butylacrylat, 2-Ethylhexylethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylethylmethacrylat, Methylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat,
- 5 Glycidylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylamide, Methacrylamide, Isopropylamide, Vinylacetat, Vinylalkohol, Butadien, Isopren sowie auch Mischungen der genannten Monomeren.

- Prinzipiell sind für das Verfahren neben den genannten Lösungsmitteln verschiedene
- 10 andere organische Lösungsmittel geeignet, wie beispielsweise Methanol, Butanol, Amylalkohol, Octanol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Ethylenglykol, Toluol, Cellosolve, Butylcellosolve, Ethylenglykolmonoethylether, Hexan, Octan, Petroleumether, Tetrachlorkohlenstoff, Ethylether, Tetrahydrofuran, Dimethylglykol, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexan, Ethylacetat, Butylacetat, Propionsäure,
- 15 Dimethylamin, Monoethanolamin, Pyridin, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid sowie deren Isomere und Mischungen.

- Durch Wahl geeigneter Verfahrensparameter können während des Herstellungsprozesses gewünschte Eigenschaften der polymeren Mikropartikel gezielt
- 20 eingestellt werden, wodurch die stabilen polymeren Mikropartikel ohne großen technischen Aufwand mit dem gewünschten Metall beschichtet werden können. Diese Eigenschaften umfassen im wesentlichen die
- Größe der Mikropartikel
 - Mikropartikelmorphologie, z. B. Kern/Schale-Morphologie,

25 - polymeren Eigenschaften der Partikel, z. B. hart/weich, polar/unpolar, beständig/unbeständig gegenüber organischen/anorganischen Lösungsmitteln, vernetztes/unvernetztes Partikelsystem, Partikeldichte, Partikel - brechungsindex und Glasstemperaturen T_g , Elektronendichte,

 - funktionellen Gruppen auf der Mikropartikeloberfläche

30 - Stabilität der polymeren Mikropartikel im Dispersionsmedium, z. B. Wasser, bei unterschiedlichen pH-Werten, hohen Ionenstärken und relativ hohen Temperaturen z. B. bis ca. 95 °C.

- Die Partikelgröße wird im wesentlichen durch die Einstellung der Konzentration von
- 35 Monomer und Comonomer (d. h. dem Feststoffgehalt (FG)) in der Reaktionsmischung, der Kombination von Lösungsmitteln sowie Temperatur und Rührgeschwindigkeit der Reaktionsmischung kontrolliert. Größere mittlere Durchmesser der resultierenden

- typischen Lösungsmittel unlöslich zu halten. Prinzipiell sind als Vernetzungsreagenzien für das Verfahren alle Divinylverbindungen, Diacrylate und/oder Triacrylate geeignet, insbesondere 1, 3-Butylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexanglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, 5 Triethylenglykoldimethacrylat und/oder Trimethylolpropantriacylat.

- Als Initiator wird bevorzugt 2, 2'-Azobisisobutyronitril verwendet. Prinzipiell sind für das Verfahren andere öl-lösliche Initiatoren verwendbar, insbesondere 4, 4'-Azobis(4-Cyanopentansäure), 2, 2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2, 2'-Azobis(2, 4- 10 dimethylvaleronitril), Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Octanoylperoxid.

- Die erfindungsgemäßen polaren Eigenschaften der Mikropartikel können auf verschiedene Art und Weise erhalten werden. Eine Möglichkeit ist die Copolymerisation des Haupt-Monomers mit einem polaren Comonomer. Hierzu können beispielsweise die 15 verwendeten Monomeren als homogene Monomeren-Mischung in einem Batchprozeß polymerisiert werden. In einem polaren Dispersionsmittel wird die bevorzugte Anreicherung des verwendeten Comonomers bzw. der verwendeten Comonomeren auf der Partikeloberfläche, d. h. der Grenzfläche zwischen Partikel und Dispersionsmedium dadurch erreicht, daß zusammen mit einem wenig polaren oder unpolaren Haupt- 20 Monomer bzw. dessen Polymer ein hydrophiles, polares Comonomer eingesetzt wird. Die resultierenden Mikropartikel weisen eine Kern/Schale-Struktur (Anspruch 7) mit einer sehr dünnen Schalendicke auf, wobei die Mikropartikel hauptsächlich aus einer hydrophoberen Inner-Polymerphase (Kern-Polymerphase) und einer dünnen polareren und hydrophileren Oberflächenpolymerenphase (Schale-Polymerphase) aufgebaut sind. 25 Die Dicke der letzteren kann durch Variation der Menge an verwendetem polaren Comonomeren gezielt eingestellt werden. Der sehr geringe Gewichtsanteil des Comonomeren im Vergleich zu der den Kern bildenden Polymerphase bewirkt, daß keine nennenswerte Veränderung der polymeren Materialeigenschaften auftritt.
- 30 Die polymeren Mikropartikel lassen sich als Hohlkugeln ausgestalten, wenn nach erfolgter Synthese der Kern-Schale-Struktur der Kern mit einem Lösungsmittel, in dem die Schale unlöslich ist, herausgelöst wird (Anspruch 10).

- Die gezielte Herstellung derartiger Mikropartikel mit dünner polarer 35 Oberflächenpolymerenphase zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß trotz der geringen Gewichtsanteile des Comonomeren im Partikel verschiedene Modifikationsmöglichkeiten der Mikropartikeloberfläche eröffnet werden, beispielsweise der Einbau von funktionellen Oberflächengruppen, die gezielte Erhöhung der Oberflächenladungsdichte,

gezielt eingestellt werden. Der sehr geringe Gewichtsanteil des Comonomeren im Vergleich zu der den Kern bildenden Polymerphase bewirkt, daß keine nennenswerte Veränderung der polymeren Materialeigenschaften auftritt.

- 5 Die polymeren Mikropartikel lassen sich als Hohlkugeln ausgestalten, wenn nach erfolgter Synthese der Kern-Schale-Struktur der Kern mit einem Lösungsmittel, in dem die Schale unlöslich ist, herausgelöst wird (Anspruch 10).

- Die gezielte Herstellung derartiger Mikropartikel mit dünner polarer
- 10 Oberflächenpolymerphase zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß trotz der geringen Gewichtsanteile des Comonomeren im Partikel verschiedene Modifikationsmöglichkeiten der Mikropartikeloberfläche eröffnet werden, beispielsweise der Einbau von funktionellen Oberflächengruppen, die gezielte Erhöhung der Oberflächenladungsdichte, die gezielte Veränderung des
- 15 Mikropartikelbrechungsindex, die gezielte Veränderung der Oberflächenpolarität etc. Die die Schale bildenden Polymerphasen sind bevorzugt hydrophilere Polymere (Anspruch 8) im Vergleich zu der den Kern bildenden Polymerphase, beispielsweise Polystyrol, Acrylate, verzweigte/unverzweigte Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Acrylsäurederivate, Vinylpyrrolidon, Vinylalkohole, Vinylacetate, Acrylamide,
- 20 Alkylacrylamide.

- Für bestimmte Anwendungen werden Mikropartikel mit weicher, deformierbarer Oberfläche gewünscht. Dies wird erzielt durch Herstellung von Mikropartikeln unter Einsatz von polaren und eine niedrige Glasstemperatur (Anspruch 9) aufweisenden
- 25 Comonomeren. Eine weiche Mikropartikeloberflächenpolymerphase erlaubt auch eine gewisse Deformation der Partikel unter äußerem Druck, wenn diese mit Metall beschichtet sind. Dadurch kann auch eine bessere Haftung der Oberflächenpolymerphase mit anderen sehr feinen Partikeln, z. B. anorganischen, keramischen Partikeln von submikroskopischen Größen erzielt werden.

- 30 Die Stabilität der Mikropartikel in Dispersion stellt eine der wichtigsten Voraussetzungen für deren Metallbeschichtung dar. Erfindungsgemäß wird die Stabilität der Mikropartikel durch Maßnahmen verbessert, die direkt oder indirekt die elektrostatischen und/oder sterischen Wechselwirkungen der Mikropartikel
- 35 untereinander in der Dispersion beeinflussen. Als sterischer Stabilisator wird bevorzugt ein Polyvinylpyrrolidon-Polymerisat verwendet. Prinzipiell sind für das Verfahren auch andere Polymere als Stabilisator geeignet, insbesondere Polyvinylmethylether,

Eine dritte erfindungsgemäße Möglichkeit der Einbringung geladener, polarer Oberflächengruppen in polymere Mikropartikel ist die Verwendung von wasserlöslichem Initiator, bevorzugt 2, 2'-Azobis-(2-Amidinopropan)-dihydrochlorid bei der Polymerisation (Anspruch 14). Bei Einsatz dieses Initiators erhält man je nach dem pH-Wert unterschiedlich starke elektrische Oberflächenladungen der polymeren Mikropartikel.

Weitere, für das Verfahren geeignete wasserlösliche Initiatoren sind beispielsweise 2, 2'-Azobis-(N-Phenylamidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-Dimethylenamidinopropan)-dihydrochlorid, 2, 2'-Azobis-[N-(2-Hydroxyethyl)-Amidinopropan]-dihydrochlorid oder deren Dinitratsalze.

Die genannten Möglichkeiten der Einbringung geladener Oberflächengruppen in polymere Mikropartikel können entweder einzeln oder kombiniert angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen polymeren Mikropartikel, die eine sehr gute Monodispersität bezüglich der Partikelmorphologie und -größe aufweisen (Anspruch 3), sind in Figur 1 abgebildet.

Ausgehend von diesen polymeren Mikropartikeln mit geladener Oberfläche wird der Beschichtungsprozess durchgeführt. Zu diesem Zweck werden die Mikropartikel unter Verwendung von Destillations-, Filtrations- oder Zentrifugationstechniken aus dem organischen Dispersionsmedium zunächst in eine wäßrige Dispersion überführt (Anspruch 4). Bei diesem Schritt kann ein Reinigungsprozess der Mikropartikel mittels verschiedener Methoden, z. B. Zyklus von Zentrifugation/Redispergierung, Filtration, Dialyse oder Serum-Replacement oder Kombination der genannten Methoden durchgeführt werden.

Zu den in Wasser dispergierten polymeren Mikropartikeln wird eine Dispersion oder kolloidale Lösung von gegensinnig geladenen Partikeln gegeben, die im wesentlichen aufgrund ihrer Ladung an die polymeren Mikropartikel adsorbieren und eine dünne gleichmäßige Schicht um diese bilden.

Für eine Metallbeschichtung polymerer Mikropartikel kommen prinzipiell alle Edelmetalle, Schwermetalle und Übergangsmetalle wie Au, Pd, Pt, Ag, Cu, Fe, Ni, Co, Cd, W, Rh, As, Al, Zr, Mn, Pb, Cr, und Kombination dieser Metalle sowie Legierungen dieser Metalle in Betracht. Zum Einsatz kommen sie in Form von elektrisch geladenen, bevorzugt negativ geladenen Metall-Solen.

Die Metall-Solen der verschiedenen Metallarten werden mittels Reduktion des Metall-Ions in wäßriger Lösung hergestellt. Hierzu werden zunächst die Metallsalze, beispielsweise $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{aq}$, PdCl_2 , in Wasser gelöst. Dazu wird unter Rühren entweder
5 ein anionischer Emulgator, z. B. Natriumdodecylbenzolsulfonat oder ein kationischer Emulgator, z. B. Dodecyltrimethylammoniumbromid, zugesetzt. Nach weiterem Rühren wird dieser Lösung ein Reduktionsmittel, z. B. Hydrazin, NaBH_4 - oder NaHPO_2 -Lösung, zugegeben. Die Metall-Sole entstehen in sehr kurzer Zeit, in der Regel innerhalb von 10 Minuten.

10

Durch Zugabe von Emulgatoren unterschiedlicher Typen, z. B. anionischen und kationischen Emulgatoren, werden die entstandenen kolloidalen Metall-Sol-Partikel einerseits stabilisiert und andererseits erhalten sie geladene Oberflächengruppen entsprechend den eingesetzten Emulgatortypen; z. B. positiv beim Einsatz kationischer
15 und negativ beim Einsatz anionischer Emulgatoren. Nicht-ionische Emulgatoren sind prinzipiell auch möglich, wirksam werden dann aber nur die Ladungen der Metallionen. All diese Reaktionen erfolgen bei Raumtemperatur ohne aufwendige Schutzmaßnahmen. Die so hergestellten Metall-Sole besitzen je nach der Metallart sehr charakteristische Farben. Bei Gold (Au)-Solen, die mit anionischen bzw. kationischen
20 Emulgatoren behandelt wurden, resultieren weinrote Gold-Solen.

Untersuchungen der hergestellten Metall-Solen mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) zeigten, daß die Metall-Sol-Partikel in der Regel Durchmesser von 5-20 nm aufweisen. Die Metall-Sol-Partikelgrößen bzw.
25 Größenverteilung können durch Variation der Konzentration des zu reduzierenden Metallions, durch die Menge des eingesetzten Reduktionsmittels und der eingesetzten Stabilisatoren, z. B. Emulgatoren verschiedener Typen, gesteuert werden. Die Metall-Sole sind sehr stabil. Beispielsweise zeigen Gold (Au)/Natriumdodecylbenzolsulfonat - Sole sehr gute Lagerungsfähigkeit bei Raumtemperatur und können problemlos einige
30 Wochen ohne Qualitätsverlust gelagert werden.

Die Menge an Metall-Sole, die für die Bildung einer Quasi-Monoschicht aus Metall-Sol-Partikeln auf den Mikropartikeln notwendig ist, wird aus der spezifischen Oberfläche der vorgelegten Mikropartikel und der spezifischen Oberfläche der Metallsole berechnet,
35 wobei ein Überschuß an Metall-Sole keine negativen Auswirkungen hat.

Der Beschichtungsprozess ist bereits nach kurzer Zeit abgeschlossen. Die beschichteten polymeren Mikropartikel werden anschließend gereinigt und getrocknet.

Diese mit Metall-Sol-Partikeln sehr gleichmäßig beschichteten Mikropartikel können sowohl als Endprodukt direkt oder auch als Ausgangsmaterial für die weitere Metallbeschichtung verwendet werden. Die auf der Mikropartikeloberfläche adsorbierte Metall-Sol-Partikelschicht dient dabei als Metallsubstrat, welches für eine gleichmäßige Beschichtung mittels Reduktion des erwünschten Metallions notwendig ist.

Die weitere Metallbeschichtung der Mikropartikel wird durch einfache Reduktion des gewünschten Metall-Ions oder durch Anwendung von kommerziellen "electroless plating" Lösungen der verschiedenen Metall-Lösungen durchgeführt. Zum Beispiel kann die polymere Mikropartikel-Dispersion im Wasserbad bis zur gewünschten Temperatur erwärmt und nach dem Erreichen der "elektroless plating"-Temperatur die vorberechnete Menge an "elektroless plating" Lösungen in die Mischung zugetropft werden. Auf diese Art können beliebig dicke Metallbeschichtungen realisiert werden.

Hinsichtlich dickerer Metallschichten hat das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber konventionellen Beschichtungsverfahren auch den Vorteil, daß eine direkte Metallbeschichtung mit einer einzigen Metallsorte auf den Mikropartikeloberflächen durchgeführt werden kann, wenn zuvor die entsprechenden Metall-Sol-Partikel auf den Mikropartikeloberflächen adsorbiert wurden.

Unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich also auf einfache Weise, bei niedrigem Arbeits- und Energieaufwand, mit hoher Ausbeute und niedriger Abwasserbelastung monodisperse polymere Mikropartikel herstellen mit

- definierter Form, insbesondere Kugelform und
- gut haftender Deckschicht, insbesondere glatter Metallschicht definierter Dicke.

Durch Comonomere auf die Oberfläche von polymeren Mikropartikeln aufgebrachte funktionelle Gruppen können nicht nur als Ladungsträger dienen, sondern auch chemische Bindungen eingehen. Dadurch lassen sich beispielsweise Proteine an funktionelle Gruppen wie beispielsweise Aminogruppen binden.

Neben der Beschichtung polymerer Mikropartikel mit Metallen ist das erfindungsgemäße Verfahren auch auf den Gebieten der Biologie und Medizin von großem Interesse. An die geladenen polymeren Mikropartikel lassen sich prinzipiell alle gegensinnig geladene Teilchen adsorbieren, beispielsweise entsprechend modifizierte, d.h. mit Ladungen versehene Antikörper, Antigene, oder andere biologisch aktive Substanzen (Anspruch

konventionellen Beschichtungsverfahren auch den Vorteil, daß eine direkte Metallbeschichtung mit einer einzigen Metallsorte auf den Mikropartikeloberflächen durchgeführt werden kann, wenn zuvor die entsprechenden Metall-Sol-Partikel auf den Mikropartikeloberflächen adsorbiert wurden.

5

Unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich also auf einfache Weise, bei niedrigem Arbeits- und Energieaufwand, mit hoher Ausbeute und niedriger Abwasserbelastung monodisperse polymere Mikropartikel herstellen mit

- definierter Form, insbesondere Kugelform und
- 10 - gut haftender Deckschicht, insbesondere glatter Metallschicht definierter Dicke.

Durch Comonomere auf die Oberfläche von polymeren Mikropartikeln aufgebrachte funktionelle Gruppen können nicht nur als Ladungsträger dienen, sondern auch

- 15 chemische Bindungen eingehen. Dadurch lassen sich beispielsweise Proteine an funktionelle Gruppen wie beispielsweise Aminogruppen binden.

Neben der Beschichtung polymerer Mikropartikel mit Metallen ist das erfindungsgemäße Verfahren auch auf den Gebieten der Biologie und Medizin von großem Interesse. An die geladenen polymeren Mikropartikel lassen sich prinzipiell alle gegensinnig geladene Teilchen adsorbieren, beispielsweise entsprechend modifizierte, d.h. mit Ladungen versehene Antikörper, Antigene, oder andere biologisch aktive Substanzen (Anspruch 15). Bei Verwendung innen hohler polymerer Mikropartikel kann man auf diese Weise neuartige Drug-Carrier-Systeme bzw. Drug-Delivery-Systeme, also Transportsysteme für Therapeutika (Anspruch 17), erhalten.

25

Monodisperse, metallbeschichtete polymere Mikropartikel können in verschiedenen Bereichen angewandt werden, und zwar als:

- Katalysatoren (Anspruch 18)
- 30 - Intrinsisch leitende Kunststoffmaterialien beliebiger Formen (Anspruch 19),
- anisotrop leitende Abstandshalter zwischen zwei Platten für beliebige Abstände im µm-Bereich, insbesondere in der Mikroelektronik, beispielsweise bei der Herstellung von Flüssigkristallanzeigen (Anspruch 20),
- Material für Bauteile in Mikrostruktursystemen (Anspruch 23)
- 35 - Composite Material zwischen Polymeren und keramischen Oxiden,
- magnetische Mikropartikel z.B. für die Immunologie (Anspruch 21),
- Pigment- oder Tonträgermaterialien (Anspruch 22),

- Standard-Proben für Eichzwecke, z.B. in der Licht- und Elektronenmikroskopie, bei Zentrifugationsanalysen, Lichtstreuungsanalysen oder Filtrations- oder Chromatographietechniken.

5

In den folgenden Ausführungsbeispielen ist das Verfahren zur Herstellung polymerer Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche sowie deren Beschichtung mit Metall-Sol-Partikeln im einzelnen erläutert. Es werden zunächst allgemeine Verfahrensmerkmale beschrieben.

10

Die folgenden Materialien wurden zur Synthese von polymeren Mikropartikeln bzw. zu deren Beschichtung verwendet: Monomere, Styrol [Fluka, p. a.] z. B. als Haupt-Monomer und Dimethylaminoethylmethacrylat [Fluka, p.a.] z. B. als Comonomer; Das verwendete Monomer Styrol wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit 10 Gew.%iger NaOH-Lösung von Inhibitoren befreit, dreimal mit bidestilliertem Wasser gewaschen, und dann über CaCl_2 [Fluka, p.a.] getrocknet. Das so gereinigte Monomer wurde bei vermindertem Druck unter N_2 -Atmosphäre (99,99% rein) destilliert. Entstabilisierung und Destillation des Monomers wurde vor jedem Versuch frisch durchgeführt. Bei der Destillation wurde nur die mittlere Fraktion zur Synthese weiterverwendet. Das als Comonomer verwendete Dimethylaminoethyl-methacrylat und das als Vernetzungsreagenz verwendete Divinylbenzol (DVB) [Fluka, 55 Gew.-%] wurden ohne weitere Reinigung zur Synthese verwendet. Das als Dispersionsmedium verwendete absolute Ethanol [Firma Fluka, p.a.], 2-Methoxyethanol [Fluka, p. a.] und Isopropanol [Fluka, p. a.] wurden ohne weitere Reinigung zur Synthese verwendet.

25

Das durch Ionenaustauscher entionisierte Wasser wurde mittels einer Quarzdestillationsanlage vom Typ Bi.4 [Firma Heraeus] destilliert. Das Wasser wurde anschließend mit D-5 Porzellanfiltern (Porendurchmesser 1,5 μm) zur Entstaubung filtriert. Es wurde stets dieses bidestillierte und entstaubte Wasser zur Synthese bzw. Reaktion verwendet.

30

Der verwendete öl-lösliche Initiator, Azobisisobutyronitril (AIBN) [Fluka] wurde dreimal in abs. Ethanol [Fluka, p.a.] bei Zimmertemperatur umkristallisiert und dann im Exsikkator über CaCl_2 unter Vakuum getrocknet und bei 4 °C aufbewahrt. Der verwendete wasserlösliche Initiator, 2, 2'-Azobis-(2-Amidinopropan)-hydrochlorid [Firma Polyscience] wurde dreimal in Wasser/Aceton-Mischung umkristallisiert.

35

Als Inhibitor wurde eine 1 Gew.%ige Lösung von Hydrochinon [Fluka, p.a.] verwendet, um

bei der gravimetrischen Feststoffgehaltsbestimmung oder nach der Beendigung der Synthese die weitere Polymerisation zu verhindern. Die Menge an Inhibitorlösung zum Abstoppen der Polymerisation entsprach 1 Gew.% (Hydrochinonlösung) bezogen auf die eingesetzte Monomermenge.

5

Das als Stabilisator verwendete Polyvinylpyrrolidon-Polymerisat (PVP-30K) [Fluka; Molekulargewicht $M_N=40000$ g/mol] wurde ohne weitere Reinigung zur Synthese eingesetzt. Als Costabilisatoren wurden Emulgatoren wie Natrium-dodecylbenzolsulfonat [Fluka, Techn.], Natrium-dodecylsulfat [Firma Lancaster, p.a.],

- 10 Dodecyltrimethylammoniumbromid [Fluka, p.a.] und Hexadecylpyridiniumchlorid [Fluka, p.a.] verwendet. Die in technischem Natrium-dodecylbenzolsulfonat enthaltenen undefinierten organischen und anorganischen Verunreinigungen wurden durch wiederholte Fraktionierung z. B. durch wiederholtes Ausethern entfernt. Die anderen verwendeten Emulgatoren waren von analytischem Grad (p.a.) und wurden ohne weitere Reinigung
- 15 verwendet. Die verwendeten Emulgatoren wurden wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften stets im Exsikkator über CaCl_2 aufbewahrt.

Die zur Metall-Sol-Herstellung eingesetzten Metall-Salze, z. B. $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und PdCl_2 waren p.a. und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die verwendeten Reduktionsmittel NaBH_4 [Fluka], NaHPO_2 und Hydrazin wurden ohne weitere Reinigung

20 zur Reaktion verwendet.

Bei der Herstellung von polymeren Mikropartikeln wurde ein Reaktor verwendet, bestehend aus 2 Liter-Vierhalsrundkolben mit KPG-Rührer, Teflonrührblatt, Rückflußkühler, Stickstoffanschluß und Probenentnahmerohr und im Wasserbad durch ein

25 Kontakt-Thermometer auf $\pm 0,5$ °C temperiert. Die Rührgeschwindigkeit betrug 60 U/min. Die gewählte Rührgeschwindigkeit war ausreichend, um eine Sedimentation der wachsenden Partikel zu verhindern. Unkontrolliertes Partikelwachstum wurde damit vermieden.

- 30 Zunächst wurden die Reaktionskomponenten, zum Beispiel Haupt-Monomer, Comonomer, Stabilisator, Dispersionsmedium und/oder Vernetzungsreagenz und/oder Costabilisator in den Reaktor zusammengebracht und bei Zimmertemperatur unter N_2 -Unterleitung (eingeleitet über eine getrocknete CaCl_2 -Säule) für ca. 2 Std. langsam gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung in einem Wasserbad, das $\pm 0,5^\circ\text{C}$ genau kontrolliert wurde,
- 35 auf die gewünschte Temperatur (z. B. 70°C) erwärmt.

Nach dem Erreichen der gewünschten Polymerisationstemperatur wurde die Polymerisation

durch Einspritzen der Initiatorlösung gestartet. Die Polymerisation trat schon wenige Minuten (ca. 5-6 Min.) nach der Initiierung ein.

- 5 In der Regel betrug der Umsatz ca. 24 Std. nach dem Initiierungsvorgang über 80 %. Um einen möglichst vollständigen Umsatz der eingesetzten Monomeren zu gewährleisten, wurde die Polymerisation für weitere 48 Std. durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur von 70 °C wurde nach 24 Std. auf 75 °C erhöht. Dies hat jedoch keinen Einfluß auf die resultierenden Partikelgrößen und Partikelmorphologien.

- 10 Nach der Beendigung der Polymerisation wurde die Inhibitorlösung zur Dispersion zugegeben (1 Gew.% bezogen auf die Monomeren-Teile), und die Reaktionsmischung wurde schnell mit einer Eis/Wasser-Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die fertige Mikropartikel-Dispersion wurde dann durch gereinigte Glaswolle direkt in eine Polyethylenflasche filtriert und aufbewahrt.

- 15 Die Mikropartikelgrößenanalyse wurde mittels Elektronenmikroskopie durchgeführt.

- Die Adsorption der Metall-Sol-Partikel auf die Mikropartikeloberfläche wurde durch einfaches Mischen und Rühren beider Komponenten erzielt. Zunächst wurde die
- 20 Mikropartikel-Dispersion in einen einfachen Gefäß vorgelegt. Die Metall-Sole wurden dann entweder langsam zugetropft oder portionsweise beim Rühren zugegeben. Dieser Vorbehandlungsschritt zeigte keinen Einfluß auf die Stabilität der polymeren Mikropartikel. Die Adsorptionszeit betrug 6 Stunden.

- 25 Nach diesem Arbeitsschritt wurden die mit Metall-Sol-Teilchen gleichmäßig bedeckten polymeren Mikropartikel gereinigt und getrocknet.

- Die folgenden konkreten Beispiele beziehen sich jeweils auf die allgemeine Verfahrensbeschreibung. Kennzeichnend für alle folgenden Beispiele ist, daß keinerlei
- 30 Koagulation der polymeren Mikropartikel eintrat.

35 **Beispiel 1:**

Die Reaktionskomponenten (110 g Styrol, 0,22 g Divinylbenzol, 22,2 g Polyvinylpyrrolidon (PVP-30 K), 5,5 g Dodecyltrimethylammoniumbromid, 1,1 g

Azobisisobutyronitril, 1 kg Ethanol) wurden unter den obengenannten Reaktionsbedingungen bei der Polymerisationstemperatur von 70 °C für 24 Std. und weitere 48 Std. bei 75 °C, in einem Reaktor mit 2 Liter Reaktionsvolumen, bei der Rührgeschwindigkeit von 60 Umdrehungen pro Minute (Upm) durchgeführt. Der Umsatz

5 betrug 97 %.

Es trat keine Koagulation der polymeren Mikropartikel, die sehr stabil waren, auf. Die rasterelektronenmikroskopische (REM) Analyse ergab, daß die resultierenden Mikropartikel sehr regulär kugelförmig und monodispers sind. Die resultierenden

10 Mikropartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 1,45µm mit einer Standardabweichung von 1,9 %.

Beispiel 2:

Die Reaktionskomponenten (250 g Styrol, 0,5 g Divinylbenzol, 25 g Polyvinylpyrrolidon

15 (PVP-30 K), 6,25 g Dodecyltrimethylammoniumbromid, 2,5 g Azobisisobutyronitril, 1 kg Ethanol) wurden wie im Beispiel 1 behandelt. Der Umsatz betrug 98 %. Es resultierten sehr stabile, regulär kugelförmige Mikropartikel mit einem mittleren Durchmesser von 1,82µm mit einer Standardabweichung von 1,6 %.

Beispiel 3

Die Reaktionskomponenten (110 g Styrol, 2,2 g Divinylbenzol, 22,2 g Polyvinylpyrrolidon (PVP-30 K), 5,5 g Dodecyltrimethylammoniumbromid, 1,1 g Azobisisobutyronitril, 1 kg Ethanol) wurden wie im Beispiel 1 behandelt. Auch hier betrug der Umsatz 98 %. Es resultierten sehr stabile polymere Mikropartikel mit einem mittleren Durchmesser von

25 1,75µm mit einer Standardabweichung von 4,7 %. Diese Mikropartikel besaßen keine exakte Kugelgeometrie, sondern waren etwas irregulär geformt. Damit ist es möglich, relativ hoch vernetzte und stabile nichtkugelförmige polymere Mikropartikel gezielt herzustellen.

30 In den folgenden Beispielen wurde Dimethylaminoethylmethacrylat als Comonomer verwendet. Als Initiator wurde entweder der öllösliche Initiator, Azobisisobutyronitril (AIBN) oder der wasserlösliche kationische Initiator, 2, 2'-Azobis-(2-Amidinopropan)-dihydrochlorid verwendet. Der letztere wurde als wäßrige Lösung in die Reaktionsmischung zugegeben. Als Dispersionsmedium wurden die organischen

35 Lösungsmittel, Ethanol, 2-Methoxy-Ethanol oder Isopropanol oder deren Mischung verwendet.

Beispiel 4

Reaktionskomponenten: 110 g Styrol, 2,20 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 2,2 g Divinylbenzol, 22,2 g Polyvinylpyrrolidon (PVP-30 K), 5,55 g

- 5 Dodecyltrimethylammoniumbromid, 1,15 g 2,2'-Azobis-(2-Amidinopropan)-dihydrochlorid gelöst in 20 g Wasser, 1 kg Ethanol. Reaktionsbedingungen wie im Beispiel 1 mit Ausnahme der Temperatur, die 70°C für 24 h und weitere 72 h 75°C betrug. Der Umsatz betrug 97 %.
- Es resultierten sehr stabile, nicht regulär kugelförmige Mikropartikel mit einem mittleren
- 10 Durchmesser von 2,47µm mit einer Standardabweichung von 6,0 %.

Beispiel 5:

Reaktionskomponenten: 250 g Styrol, 5 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 0,5 g Divinylbenzol, 25,1 g Polyvinylpyrrolidon (PVP-30 K), 6,27 g

- 15 Dodecyltrimethylammoniumbromid, 2,55 g Azobisisobutyronitril, 1 kg Ethanol. Durchführung wie in Beispiel 4. Der Umsatz betrug 98 %. Es resultierten sehr stabile, sehr regulär kugelförmige Mikropartikel mit einem mittleren Durchmesser von 2,29µm mit einer Standardabweichung von 3,4 %.

20

Beispiel 6

Reaktionskomponenten: 380 g Styrol, 7,6 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 0,76 g Divinylbenzol, 23,8 g Polyvinylpyrrolidon (PVP-30 K), 5,95 g Dodecyltrimethylammoniumbromid, 3,87 g Azobisisobutyronitril, 800 g Ethanol.

- 25 Durchführung wie in Beispiel 1. Der Umsatz betrug 97 %. Es resultierten sehr stabile, sehr regulär kugelförmige Mikropartikel mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung, wobei der eine Teil einen mittleren Durchmesser von 12,54µm mit einer Standardabweichung von 14,4 % und der andere Teil einen mittleren Durchmesser von 5,09µm mit einer Standardabweichung von 26 % aufwies.

30

Bei den folgenden Beispielen wurden die polymeren Mikropartikel in einem Dispersionsmedium aus einer homogenen Mischung aus Ethanol/2-Methoxyethanol (1/1) oder reinen Isopropanol hergestellt. Die verwendeten organischen Lösungsmittel beeinflussten die resultierenden polymeren Mikropartikelgrößen bzw. Größenverteilung.

35

Beispiel 7

Als Dispersionsmedium wurde eine homogene Mischung von Ethanol/2-Methoxy-Ethanol

(1/1) zur Synthese von polymeren Mikropartikeln eingesetzt. Die Reaktion wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie beim Beispiel 1 durchgeführt. Der Umsatz betrug 97 %.

- Reaktionskomponenten: 240 g Styrol, 4,8 g Dimethylaminoethylmethacrylat, 0,48 g
- 5 Divinylbenzol, 20,9 g Polyvinylpyrrolidon (PVP-30 K), 5,23 g Dodecyltrimethylammoniumbromid, 2,4 g Azobisisobutyronitril, 400 g Ethanol, 400 g 2-Methoxy-Ethanol. Auch hier resultierten sehr stabile, sehr regulär kugelförmige Mikropartikel mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung, wobei der eine Teil einen mittleren Durchmesser von 12,47µm mit einer Standardabweichung von 14,4 % und der
- 10 andere Teil einen mittleren Durchmesser von 4,94µm mit einer Standardabweichung von 25,1 % aufwies.

Beispiel 8:

- Durchführung wie Beispiel 7. Reaktionskomponenten: 200 g Styrol, 4,0 g
- 15 Dimethylaminoethylmethacrylat, 0,4 g Divinylbenzol, 20,1 g Polyvinylpyrrolidon (PVP-30 K), 5,0 g Dodecyltrimethylammoniumbromid, 2,04 g Azobisisobutyronitril, 800 g Isopropanol. Der Umsatz betrug 97,4 %. Es resultierten sehr stabile, sehr regulär kugelförmige Mikropartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4,89µm mit einer Standardabweichung von 28,0 %.

20

- Die polymeren Mikropartikel, deren Synthese in den Beispielen 1 bis 8 dargestellt ist, wurden direkt anschließend an die Synthese einem Beschichtungsverfahren unterzogen. Die Beschichtung mit Metall wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Die zur Beschichtung der polymeren Mikropartikel verwendeten Metall-Sole, z.B. Gold-Sole,
- 25 Palladium-Sole, wurden bei Zimmertemperatur wie folgt hergestellt: 0,1 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. 0,1 g PdCl_2 wurden in 470 g bidestilliertem und entstaubtem Wasser gelöst. Zu dieser Gold- bzw. Palladium-Lösung wurde dann unter Rühren 5 g 1 Gew.-%iger Natrium-dodecylbenzolsulfonat- oder Natrium-dodecylsulfat-Lösung zugegeben. Nach 20 Min. wurden dann zu dieser Natrium-dodecylbenzolsulfonathaltigen
- 30 Gold- oder Palladium-Lösung 25 g NaBH_4 -Lösung (0,125 g gelöst in 25 ml Wasser) langsam innerhalb 15 Min. zugetropft. Nach ca. 15 Min. gehen die anfangs schwach gelblichen Metallsalz-Lösungen vollständig in ein sehr intensiv weinrotes Gold-Sol bzw. ein intensiv dunkelbraunes Palladium-Sol über.
- 35 Die Metall-Sol-Partikelgrößen wurden mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bei hoher Vergrößerung analysiert. Die hergestellten Gold-Sole bestanden aus sehr feinen Gold-Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 10 nm mit sehr guter

- Monodispersität. Bei der Anwendung von kationischen Emulgatoren wurden in der Regel etwas größere und polydispersere Partikel erhalten. Beispielsweise zeigten die mit den kationischen Emulgatoren Dodecyltrimethylammoniumbromid oder Hexadecylpyridiniumchlorid hergestellten Gold-Sol-Partikel Durchmesser zwischen ca. 10 und 40 nm. Bei Einsatz von Palladiumsalz zur Herstellung von Palladium-Sol wiesen die resultierenden Partikel in der Regel kleinere Durchmesser als bei Einsatz von Goldsalz auf. Die hergestellten Metall-Sole werden im Dunkeln aufbewahrt.

Beispiel 9:

- 0,1 g (Trockengewicht) der aus Beispiel 2 erhaltenen polymeren Mikropartikeln wurde in etwa 10 g wässriger HCl-Lösung redispergiert. Zu dieser Mikropartikeldispersion wurden dann 100 ml Gold-Sol zugegeben. Anschließend wurde für ca. 6 Stunden geschüttelt. Die Mikropartikel wurden danach durch Filtration oder Zentrifugation isoliert und mit Wasser gereinigt und getrocknet. Die anfangs weißen Polystyrolpartikel sind nun sehr intensiv weinrot. Die REM-Analyse ergab, daß diese kugelförmigen Polystyrolpartikel mit feinen Gold-Sol-Partikeln gleichmäßig bedeckt worden sind. Die Elementanalyse mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops ergab ebenfalls, daß die Partikeloberfläche mit metallischem Gold beschichtet war.

Beispiel 10:

- 0,1 g (Trockengewicht) von den aus Beispiel 4 erhaltenen polymeren Mikropartikeln wurde in 10 g wässriger HCl-Lösung mit saurem pH-Wert redispergiert. Zu dieser polymeren Mikropartikeldispersion wurden dann 100 ml Gold-Sol zugegeben. Anschließend wurde für ca. 6 Stunden geschüttelt und dann die Mikropartikel gereinigt und getrocknet. Die REM-Analyse ergab, daß diese nicht-regulär kugelförmigen Polystyrolpartikel mit feinen Gold-Sol-Partikeln sehr gleichmäßig bedeckt worden sind.

Beispiel 11:

- Zur Herstellung von Mikropartikeln mit dickerer Goldschicht wurden 0,1 g von den mit Gold beschichteten Polystyrolmikropartikeln aus Beispiel 10 in 20 g HCl-Lösung (pH= 4) redispergiert. Diese Dispersion wurde dann in einem Wasserbad unter Rühren auf 88 °C erhitzt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wurden 250 ml Auroelektroless SMT-G-Lösung (Handelsname der "elektroless-Gold-plating" Lösung der Firma LeaRonal, USA) langsam innerhalb von 30 min. zugetropft. Anschließend wurde die Dispersion für weitere 20 min. gerührt und danach abgekühlt. Die resultierenden goldbeschichteten polymeren Mikropartikel wurden durch Filtration getrennt und mittels eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Sie wiesen eine sehr gleichmäßige, glatte

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung beschichteter polymerer Mikropartikel, insbesondere metallbeschichteter polymerer Mikropartikel, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 zuerst polymere Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche, bevorzugt mit positiv geladener Oberfläche, in einem Lösungsmittel synthetisiert werden und diese polymeren Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche anschließend mit gegenseitig geladenen Partikeln, bevorzugt mit negativ geladenen Metall-Sol-Partikeln, zur Reaktion gebracht werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese der polymeren Mikropartikel mittels Dispersionspolymerisation erfolgt
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten polymeren Mikropartikel weitgehend monodispers sind.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel, insbesondere Ethanol, einer Ethanol/Alkoxyethanol-Mischung oder Isopropanol und die Beschichtung der polymeren Mikropartikel in wässrigem Lösungsmittel erfolgt .
- 30 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer Styrol Verwendung findet.
- 35 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomer Dimethylaminoethylmethacrylat und/oder Dimethylaminoethylacrylat Verwendung findet.

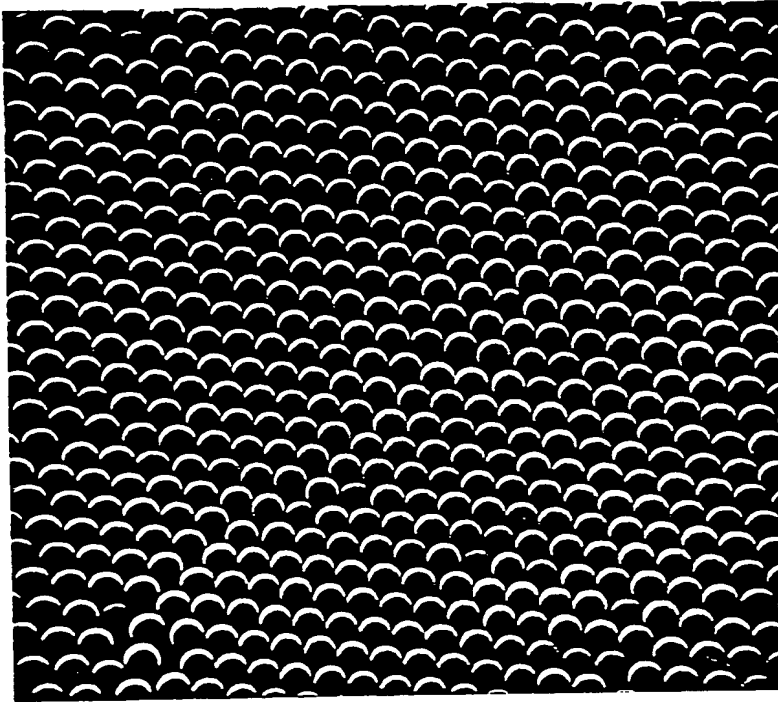
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Mikropartikel eine Kern-Schale-Struktur aufweisen.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schale aus hydrophilem Material besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,
10 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Schale eine niedrige Glastemperatur besitzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
15 das Polymer des Kerns herausgelöst wird, so daß eine Hohlkugel erhalten wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Mikropartikel einen Durchmesser zwischen 1 und 100 µm, insbesondere zwischen 2 und 30 µm, besitzen.
20
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des bei der Polymerisationsreaktion eingesetzten Vernetzungsreagens zwischen 0,05 und 0,5 Gewichtsprozent liegt.
25
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Polymerisation kationischer Emulgator als Costabilisator verwendet wird, insbesondere Dodecyltrimethylammoniumbromid und/oder Hexyldodecylpyridiniumchlorid.
30
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Polymerisation wasserlöslicher Initiator verwendet wird, insbesondere 2, 2'-Azobis-(2-Amidinopropan)-dihydrochlorid.
35
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche,

- 22 -

dadurch gekennzeichnet, daß
als gegenseitig geladene Partikel organische Verbindungen und/oder biologisch
aktive Substanzen, insbesondere Antikörper oder Enzyme verwendet werden.

- 5 16. Polymere Mikropartikel,
dadurch gekennzeichnet, daß
sie eine elektrisch geladene Oberfläche aufweisen.
- 10 17. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten beschichteten
polymeren Mikropartikeln als Transportsysteme, insbesondere als
Transportsysteme für Therapeutika im menschlichen oder tierischen Körper.
- 15 18. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten beschichteten
polymeren Mikropartikeln als Katalysatoren.
19. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten beschichteten
polymeren Mikropartikeln als intrinsisch leitendes Kunststoffmaterial.
- 20 20. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten beschichteten
polymeren Mikropartikeln als elektrisch anisotropleitende Abstandhalter zwischen
zwei Platten, insbesondere in Flüssigkristallanzeigen.
- 25 21. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten beschichteten
polymeren Mikropartikeln als magnetische Mikropartikel, insbesondere auf dem
Gebiet der Immunologie.
22. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten beschichteten
polymeren Mikropartikeln als Pigmentpartikel und/oder Tonträgermaterialien.
- 30 23. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellten beschichteten
polymeren Mikropartikeln als Material für Bauteile in der Mikrostrukturtechnik.

Figur 1



—
5 μm

ERSATZBLATT

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/42, C23C 18/20, C08J 7/04 | A3 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22639 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00185 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 1995 (15.02.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 05 156.5 18. Februar 1994 (18.02.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNIVERSITÄT KARLSRUHE TH [DE/DE]; Kaiserstrasse 12, D-76128 Karlsruhe (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): YOUNG-SAM, Kim [KR/DE]; Hauptstrasse 98, D-77833 Ottersweiher (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 12. Oktober 1995 (12.10.95) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING COATED POLYMER MICROPARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG BESCHICHTETER POLYMERER MIKROPARTIKEL

(57) Abstract

The invention relates to a process for producing coated, especially metal-coated, polymer microparticles, in which polymer microparticles with an electrically and preferably positively charged surface are synthesized and are then caused to react with oppositely charged, preferably metal-sol particles.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beschichteter polymerer Mikropartikel, insbesondere metallbeschichteter polymerer Mikropartikel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zuerst polymere Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche, bevorzugt mit positiv geladener Oberfläche, synthetisiert werden und diese polymeren Mikropartikel mit elektrisch geladener Oberfläche anschließend mit gegensinnig geladenen Partikeln, bevorzugt mit negativ geladenen Metall-Sol-Partikeln, zur Reaktion gebracht werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/DE 95/00185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F8/42 C23C18/20 C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F C23C C08J H01B C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 326 (C-740) (4269) 12 July 1990 & JP,A,02 118 079 (MITSUBISHI METAL CORP.) 2 May 1990 see abstract --- | 1 |
| A | EP,A,0 485 699 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 20 May 1992 see column 3, line 42 - column 4, line 7; claims 1-16 --- | 1 |
| A | WO,A,87 04190 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 16 July 1987 see claims 1-29 --- | 1 |
| A | US,A,3 956 535 (G. S. LOZIER) 11 May 1976 see claims 1-16 --- | 1 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 1995

Date of mailing of the international search report

14. 09. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 95/00185

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP,A,0 093 279 (BAYER AG) 9 November 1983 see claims 1-9 --- | 1 |
| A | EP,A,0 348 565 (ROHM AND HAAS COMPANY) 3 January 1990 see claims 1-20 --- | 1 |
| A | WO,A,83 01453 (SINTEF) 28 April 1983 cited in the application see claims 1-10 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 95/00185

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| EP-A-0485699 | 20-05-92 | US-A- 5318803 JP-A- 4232278 | 07-06-94 20-08-92 |
| WO-A-8704190 | 16-07-87 | AU-A- 6772187 EP-A- 0252941 JP-T- 63502041 | 28-07-87 20-01-88 11-08-88 |
| US-A-3956535 | 11-05-76 | NONE | |
| EP-A-0093279 | 09-11-83 | DE-A- 3215413 DE-A- 3375791 JP-A- 58191722 US-A- 4508780 | 27-10-83 07-04-88 09-11-83 02-04-85 |
| EP-A-0348565 | 03-01-90 | US-A- 4916171 | 10-04-90 |
| WO-A-8301453 | 28-04-83 | EP-A,B 0091453 US-A- 4530956 | 19-10-83 23-07-85 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00185

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F/42 C23C18/20 C08J7/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F C23C C08J H01B C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 326 (C-740) (4269) 12. Juli 1990 & JP,A,02 118 079 (MITSUBISHI METAL CORP.) 2. Mai 1990 siehe Zusammenfassung --- | 1 |
| A | EP,A,0 485 699 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 20. Mai 1992 siehe Spalte 3, Zeile 42 - Spalte 4, Zeile 7; Ansprüche 1-16 --- | 1 |
| A | WO,A,87 04190 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 16. Juli 1987 siehe Ansprüche 1-29 --- | 1 |
| A | US,A,3 956 535 (G. S. LOZIER) 11. Mai 1976 siehe Ansprüche 1-16 --- | 1 |
| -/- | | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 1995

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

14. 09. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Akt. Zeichen
PCT/DE 95/00185

| C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP,A,0 093 279 (BAYER AG) 9. November 1983 siehe Ansprüche 1-9 --- | 1 |
| A | EP,A,0 348 565 (ROHM AND HAAS COMPANY) 3. Januar 1990 siehe Ansprüche 1-20 --- | 1 |
| A | WO,A,83 01453 (SINTEF) 28. April 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-10 ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00185

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0485699 | 20-05-92 | US-A- 5318803 | 07-06-94 |
| | | JP-A- 4232278 | 20-08-92 |
| WO-A-8704190 | 16-07-87 | AU-A- 6772187 | 28-07-87 |
| | | EP-A- 0252941 | 20-01-88 |
| | | JP-T- 63502041 | 11-08-88 |
| US-A-3956535 | 11-05-76 | KEINE | |
| EP-A-0093279 | 09-11-83 | DE-A- 3215413 | 27-10-83 |
| | | DE-A- 3375791 | 07-04-88 |
| | | JP-A- 58191722 | 09-11-83 |
| | | US-A- 4508780 | 02-04-85 |
| EP-A-0348565 | 03-01-90 | US-A- 4916171 | 10-04-90 |
| WO-A-8301453 | 28-04-83 | EP-A, B 0091453 | 19-10-83 |
| | | US-A- 4530956 | 23-07-85 |